Studien

über die

Bedeutung der Electrolyse in der forensen und Nahrungsmittelchemie.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

k. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 16. Februar 1899

von

Ludwig Laband
aus Ruda.

ACAD. LUDWIG MAX. BIBL.

Erlangen 1901.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu München.

Referent: Herr Professor Dr. A. Hilger.

Herrn kgl. Obermedizinalrat

Professor Dr. A. Hilger

meinem hochverehrten Lehrer

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Zu denjenigen Arbeiten, die den Chemiker am häufigsten in der forensen als auch in der Nahrungsmittelchemie beschäftigen, gehört unstreitig der Nachweis derjenigen Metalle, welche auf den Organismus schädliche Wirkungen äussern, von denen die wichtigsten Arsen, Antimon, Quecksilber, Kupfer, Zinn, Blei und Zink sind. Diese an und für sich nachzuweisen, ist mit den Methoden und Reagentien, welche uns die analytische Chemie lehrt, verhältnismässig leicht; doch wird in der Praxis an den Chemiker oft die Aufgabe gestellt, geringe Mengen von Metallgiften in grossen Quantitäten organischer Substanzen zu bestimmen. Die meisten der oben erwähnten Elemente verbinden sich mit den Eiweissstoffen zu schwerlöslichen Metallalbuminaten, wodurch die Reaktionen undeutlich werden oder wohl auch gänzlich ausbleiben, so dass kaum ein qualitativer, geschweige denn ein quantitativer Nachweis möglich ist. Man ist nun genötigt, umständliche Zerstörungsarbeiten vorzunehmen, um 1. die die Erkennung störenden Beimengungen so weit als möglich zu beseitigen, 2. das Metall so zu isolieren, dass es vermöge seiner Reaktionen bestimmt werden kann. Es sind zu diesem Zwecke zahlreiche Methoden aufgestellt. So verwendet zum Zerstören der organischen Stoffe Fresenius-Babo[1]) Chlorsaures Kali und Salzsäure, Schneider[2]) Salpetersäure und Wöhler[3]) leitet Chlor ein. Zu erwähnen sind

1) Annal. der Chem. Pharmac. 49, 308.
2) Jahrbuch der Chemie 1851, 630.
3) Annal. der Chem. u. Pharmac. 192, 305.

noch die einschlägigen Arbeiten von Orsila[1]) Otto[2]), Ludwig[3]) und Schneider-Fife[4]). In der durch eine der angeführten Methoden vorbereiteten Flüssigkeit wurden die Metalle nach der in der qualitativen und quantitativen Analyse üblichen Methoden jeweilen nachgewiesen. Doch ist deren Nachweis auch dann noch ein schwieriger, da viele organische Verbindungen, die zum Teil trotz der Zerstörung noch vorhanden sind, leicht störende Einflüsse auf die Abscheidung der Metalle ausüben. Es ist darum leicht erklärlich, dass anstelle dieser umständlichen Methoden andere gesetzt wurden, die den Nachweis vereinfachen und genauer gestalten sollten. Hier sei nur vor allem der electrolytischen Abscheidung gedacht, welche von verschiedenen Autoren teils zum qualitativen, teils zum quantitativen Nachweis benutzt wurde. So haben Bloxam[5]) Wolff[6]) As als Arsenwasserstoff, Schneider und Wolff[7]) van Brock und Landerer[8]), Ishewski und Radzwizki[9]) Quecksilber bestimmt. Die Genannten haben bei der electrolytischen Abscheidung die gegebene Substanz entweder vollkommen zerstört, oder direkt, nachdem diese durch Zusatz eines Körpers leitend gemacht wurde, den Strom eingeleitet. Ein derartiger Nachweis ist auch noch für andere Metalle vorhanden. Die Bedeutung der electrolytischen Abscheidung der Metalle für die forense Chemie einer eingehenden Würdigung zu unterziehen, ist der Gegenstand einer ausgedehnten Experimentalstudie ge-

1) Lehrbuch der Toxicologie.
2) Ausmittelung der Gifte.
3) Archiv der Pharmac. 97, 23.
4) Journ. f. prakt. Chemie. 55, 103.
5) Zeitsch. f. anal. Chem. I, 483.
6) Pharm. Zentralh. 1883, 49.
7) Z. f. angew. Chem. 1888, 294.
8) Journ. f. prakt. Chem. 86, 245.
9) Journ. der russ. phys. chem. Gesell. 1895.

wesen, welche ich auf Veranlassung von Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Hilger unternommen habe, deren Resultate in Folgendem zur Darstellung gelangen.

Kupfer.

Von den Metallen, deren Aufsuchung vor allem Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchungen werden kann, ist das Kupfer zu nennen. Die vielfache Anwendung dieses Metalles und seiner Salze zu den verschiedensten Zwecken als auch wegen seines weit verbreiteten Vorkommen in der Natur, gibt dieses Veranlassung zu absichtlichen und unabsichtlichen Vergiftungen. Es ist nicht nur im Meerwasser und in vielen Mineralquellen, wie Schwalbach, Wildungen und Ems, sondern auch in Weinen[1]), Branntwein[2]), Olivenöl[3]), Käse, Kakao[4]) und Kaffee[5]) nachgewiesen wurden. Sarceau[6]), der sich mit der Kupferfrage beschäftigte, fand solches in ungefähr 200 Lebensmitteln. Tschirch[7]) sagt: „Kupfer ist in den letzten Jahrzehnten fast überall da gefunden worden, wo man darnach suchte, grosse Mengen des zu untersuchenden Objektes in Arbeit nahm und die empfindlichsten Reagentien anwendete. Sein ubiquistisches Vorkommen ist bewiesen".

Der soeben erwähnte Autor, der sich sehr eingehend mit dem Kupfer befasste, hat durch Versuche festgestellt, dass Pflanzen aus einem Boden, der mit einem Kupfersalze imprägniert wurde, dieses — wenn auch nur in geringer Menge — aufzunehmen imstande sind. Jedoch

1) Tardieu: Die Vergiftung in gerichtsärztlicher und klinisch. Bedeutung.

2) Z. f. anal. Chem. 1883, 33.

3) Pharm. Journ. and Transact. 18, 12.

4) Répert. de Pharm. XI, 277.

5) Archiv der Pharm. 1853, 75 pag. 260.

6) Journ. de pharm. et de chem. Bd. XVI; Bd. XVIII.

7) Das Kupfer vom Standpunkte der ger. chem. Toxicol. u. Hygiene, Stuttgart.

nicht nur durch die Wurzel, sondern auch durch die Epidermis wird Kupfer absorbiert. Ebenso ist es im Tierreiche anzutreffen, wie dies zahlreiche Untersuchungen ergeben haben. In der Leber, die besonders die Fähigkeit besitzt, Kupfer aufzuspeichern, fand Lehmann[1]) in einem Kilo 2,5—5,0 mgr, Wibel[2]) in Leber, Milz und Nieren je 2,5—3,7 mgr, Bergeron und l'Hôte[3]) wiesen 0,7 bis 1,5 mgr und Bourneville und Yvon[4]) konnten nach drei Monaten noch 0,295 Kupfer zur Wägung bringen. Hilger[5]), Lewin[6]) als auch andere Toxicologen haben es ebenfalls in Leichenteilen nachgewiesen.

Besondere Beachtung verdient das metallische Kupfer selbst, da es wegen seiner leichten Verarbeitung und seiner sonstigen Eigenschaften sich zur Herstellung der verschiedensten Gefässe eignet. Es ist darum nicht zu verwundern, dass das Kupfer das Interesse vieler Forscher in Anspruch nahm, und dass die Ansichten über die Giftigkeit dieses so weit verbreiteten und viel benützten Metalles sich zum Teil gegenübertraten. Während es früher zu den stark wirkenden Giften gerechnet wurde, erklärten in der Mitte unseres Jahrhunderts Chevalier[7]), Galippe[8]), Burcq und Ducom[9]) das Kupfer als einen harmlosen, ungefährlichen Körper, der keine Störungen der Gesundheit veranlassen könne. A. Houlès und De Pietra Santa wollen sogar gefunden haben, dass eine beständige Einatmung von Luft, die mit Kupferstaub im-

1) Archiv der Hygiene XXIV, 1895.
2) Bericht des chem. Staatslabor. in Hamburg 1890, p. 11.
3) Répert. de Pharm. 3, 76.
4) Répert. de Pharm. 3, 178.
5) Bericht der freien Vereinig. bayr. Chem. d. ang. Chem 1891.
6) Toxicologie.
7) Annales d'hygiène 1850.
8) Thèse pour le doctorat. Paris 1875.
9) Journ. de Pharm. et de Chim. 25, 546.

prägniert ist, nicht im geringsten dem Menschen nachteilig sei. In neuester Zeit ist diese Frage durch die Arbeiten von Wolffhügel[1]), Filehne[2]), Tschirch[3]) ganz besonders aber von Lehmann[4]) geklärt worden. Der Letztgenannte hat durch Versuche an sich und seinen Schülern festgestellt, dass verhältnismässig grosse Dosen vertragen werden, ohne dass Störungen resp. Vergiftungen auftreten; und auch Tschirch kommt in seiner Studie über das Kupfer zu dem Schlusse: „Es ist als erwiesen zu betrachten, dass die geringen, in den Nahrungsmitteln vorkommenden oder durch vorsichtige Kupferung in dieselben gelangenden Kupfermengen für die Gesundheit derer, die solche Nahrungsmittel geniessen, ohne jeden Schaden sind, da die dauernde Abfuhr des gespeicherten Kupfers durch Galle und Harn eine perniciöse Accumulation desselben in der Leber oder anderen Organen hindert".

Beide Autoren gelangen zu dem Resultate, dass 0,1 Kupfer pro die unbeschadet genommen werden dürfte.

Wie schon erwähnt, ist der Nachweis der Metalle, so auch des Kupfers ein schwieriger und beansprucht durch die vielen vorbereitenden Arbeiten viel Zeit, ohne dass genaue Resultate erzielt werden. Lehmann[5]) nimmt die Bestimmung kleiner Mengen nach Zerstörung der Substanz auf colorimetrischem Wege vor. Zunächst muss das Kupfer durch die bekannten analytischen Methoden wie Fällung mit Schwefelwasserstoff, von den anderen getrennt werden. Für Mengen von 1—0,2 mgr benutzt er die blaue Farbe der ammoniakalischen Kupferlösung, für noch geringere Mengen Ferrocyankalium als Reagens. Diese Bestimmungsform gibt jedoch keine genauen Zahlen, denn,

1) Kaiserl. Gesundheitsamt 1887, Bd. II.
2) Dtsch. med. Wochenschrift 1896, XXII., 175.
3) Das Kupfer.
4) Archiv der Hygiene 1895, XXIV.
5) Archiv der Hygiene 1895, XXIV. p. 1.

wie Vedrödi[1]) angibt, werden bei Gegenwart von Eisen und Kieselsäure ganz falsche und viel zu kleine Zahlen gefunden. Auch E. Russoll und Hardy[2]) fanden, dass bei colorimetrischen Proben darauf Rücksicht zu nehmen sei, dass bei Gegenwart von organischen Substanzen die Färbungen nach einiger Zeit nachdunkeln; doch seien die Ergebnisse auch dann wenig befriedigend, wenn die Beobachtung erst nach einigem Stehen vorgenommen wird. Eine zweite Bestimmungsform für minimale Mengen Kupfer ist die von Haën, welcher die Jodometrie zu Hilfe zieht. Diese gibt, wie Lehmann[3]) und Lobry de Bruyn[3]) zeigen, zufriedenstellende Zahlen. Grete[4]) titriert, nachdem das Kupfer mit Natriumcarbonat und Seignettesalz gelöst ist, mit einer Lösung von bekannten Xanthogensäuregehalt. Die Genauigkeit soll weit grösser sein, als die Colorimetrie mit Ammoniak oder Ferrocyankalium.

Neben diesen gewichts- und massanalytischen Methoden ist noch die Bestimmung des Kupfers durch die Electrolyse zu erwähnen. Es ist eine altbekannte Thatsache, dass ein Eisendrath, in eine Kupferlösung getaucht, sich mit metallischem Kupfer überzieht. Auch metallisches Zink scheidet in einer Platinschale Kupfer auf Platin ab. Sehr vollständig kann, wie Hager[5]) angibt, in der durch $KClO_3 + HCl$ zerstörten Flüssigkeit das Kupfer reduziert werden, wenn man diese in einen Platintiegel bringt, den man zum negativen Pol einer Bunsen'schen Batterie von ein bis zwei Plattenpaaren macht, und in den ein starker Platindrath bis zur Mitte der Flüssigkeit eintaucht, welcher als positive Electrode dient. Man lässt den Strom etwa

---

1) Chem. Zeitung 1896, 584.
2) Chem. Zentralblatt 1896, I., 514.
3) Chem. Zeitung 1891, 355.
4) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 1876, 921.
5) Pharm. Centralh. 1863, No. 35.

sechs Stunden einwirken. Gibbs[1]) wandte dieses Verfahren zum Bestimmen von Kupfer im Werkblei an. Bei Untersuchungen von Sekreten oder mit HNO_3 bereiteten Auszügen der Leichenteile verwenden Majencon und Bergeret[2]) einen mit einem Platindrahte zusammengelöteten eisernen Nagel. Nach Ihrer Vorschrift bringt man in die zu prüfende Flüssigkeit den Nagel und belässt diesen in derselben 15—30 Minuten, trocknet durch Bewegen an der Luft und streicht den Draht, nachdem man ihn einige Zeit der Einwirkung von Chlordämpfen ausgesetzt hat, und nachdem das Chlor durch wiederholtes Schwenken in der Luft entfernt worden ist, auf ein mit Ferrocyankaliumlösung befeuchtetes Papier. War Kupfer vorhanden, so schlägt sich dieses auf dem Platindrahte nieder und erzeugt, durch das Chlor in $CuCl_2$ verwandelt, auf dem Papier einen rotbraunen Fleck von Kupferferrocyanid. Auf ähnlichen Prinzipien beruht der Nachweis von Cresti, der jedoch dünne Drähte von Platin und Zink anwendet und das Chlor durch Brom ersetzt. Das schwärzlich ausgeschiedene Metall löst sich in Brom-Bromkalium mit violetter Farbe.

Duclaux[3]) fällt in einer Platinschale mit Zink, ein Verfahren, das er beim Bestimmen von Kupfer in Kakaoschalen anwandte.

In neuerer Zeit sind für den quantitativen Nachweis des Kupfers in reinen Lösungen von Luckow[4]) und von Classen[5]) Verfahren ausgearbeitet worden. Ersterer verwendet zur Electrolyse eine salpetersäurehaltige Lösung, während letzterer das Ammonoxalatdoppelsalz unter Zusatz von freier Oxalsäure zersetzen lässt.

---

1) Zeitsch. f. anal. Chem. III., 334.
2) Jahresber. der Pharmac. 1874, 435.
3) Bullet. de la sociét. chimique 1872.
4) Zeitsch. f. anal. Chem. 19, 1.
5) Classen, Analyse durch die Electrolyse.

Es sollte nun versucht werden, welche der beiden angeführten Methoden zur quantitativen Bestimmung des Kupfers für die Untersuchungen der forensen resp. Nahrungsmittelchemie geeigneter sei. Es wurde zu diesem Zwecke Fleisch zerstört, der eine Teil nach dem von Fresenius-Babo[1]), der zweite nach dem von Schneider[2]) angegebenen Verfahren, und zwar nur so weit, dass das Zellengewebe zerfiel. Bei der Ausführung der Electrolyse zeigte es sich jedoch, dass die Zerstörung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure nicht zu empfehlen sei; denn 1. greift das freiwerdende Chlor die Platingefässe an, und 2. wird das Kupfer meistens schwammig abgeschieden. Bei sämtlichen Versuchen wurde deshalb nur mit der mit Salpetersäure hergestellten Flüssigkeit gearbeitet, in die ohne weiteres der elektrische Strom eingeleitet werden konnte.

50 ccm der gut durchüttelten zerstörten Flüssigkeit wurden mit 10 ccm Kupfersulfatlösung, die in einem Liter 10,0 Salz gelöst enthielt, gemischt und das Ganze in einem Becherglase auf 150 ccm aufgefüllt. Als negative Electrode wurde ein konischer Platinmantel, als positive eine der Katode entsprechend gerollte Spirale aus demselben Metall verwandt. Der Electrolyt, der 6 Volumenprozente Salpetersäure enthielt, wurde auf 50° erwärmt. Die Stromstärke betrug für 100 □cm wirksamer Electrodenfläche 0,5 Ampère bei 1,5—2 Volt Spannung. Das Kupfer war nach drei Stunden abgeschieden, d. h. es liess sich in einer herausgenommenen Probe mit Ferrocyankali solches nicht mehr nachweisen. Die Katode wurde aus der saueren Flüssigkeit schnell herausgezogen, das glänzend rote Metall zunächst mit Wasser, hierauf mit Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Berechnet = 0,025 Cu
Gefunden = 0,0248 Cu.

1) Annal. der Chem. u. Pharm. 49, 308.
2) Jahrbuch der Chem. 1851, 630.

Auch nach der von Classen angegebenen Methode wurden festhaftende, gute Niederschläge erhalten; doch wurde das Verfahren in anbetracht dessen, dass das von Luckow in diesem Falle einfacher und weniger zeitraubend ist, nicht mehr benutzt. Ein zweiter Vorzug, den diese Methode besitzt, ist der, dass in der salpetersauren Lösung eine Trennung des Kupfers von den meisten Metallen möglich ist. Die folgenden Abscheidungen wurden in einer Siebert'schen Platinschale von 9 cm Durchmesser und 4 cm Höhe, deren Fassungsraum ungefähr 200 ccm betrug, ausgeführt. Diese diente als Katode, als Anode eine Eimerelectrode. Von den vielen Electrolysen, bei denen zur zerstörten Flüssigkeit wechselnde Mengen obiger Kupfersulfatlösung zugesetzt wurden, seien nur folgende Zahlen angeführt.

	Grösse der Electrodenfl.	Volum des Electrolyt.	Stromstärke	Zugesetzt	Gefunden	Berechnet	Differenz	Dauer der Electrolyse
1.	150 qcm	180 ccm	0,5 Ampère	25 ccm	0,0623	0,0625	— 0,0002	4 Stunden
2.	„ „	„ „	0,8 „	25 „	0,0624	0,0625	— 0,0001	3 „
3.	„ „	„ „	0,3 „	30 „	0,0756	0,0750	+ 0,0006	Üb. Nacht
4.	„ „	„ „	0,5 „	35 „	0,0871	0,0875	— 0,0004	3 Stunden
5.	„ „	„ „	0,5 „	20 „	0,05	0,05		3 „

Das niedergeschlagene Kupfer war spiegelblank, festhaftend und lebhaft roter Farbe. Die Bedingungen, die sich für die Electrolyse am allergünstigsten erwiesen, waren folgende. Der Säuregehalt darf nicht zu hoch bemessen sein, am besten liess sich das Metall abscheiden, wenn der Gehalt an Salpetersäure sich zwischen 6 bis 8 Volumenproz. bewegte. Ein grosser Ueberschuss vermag die Reduktion nicht nur nicht zu verzögern, sondern, wie es bei den Untersuchungen der Konserven vorkam, auch gänzlich aufzuheben. Die Stromstärke kann von 0,3—3 Ampère genommen werden, die Spannung beträgt dann 1,5—2 Volt. Die Abscheidung ist ungefähr in drei Stunden beendigt; jedoch kann die Zeit durch Erwärmen der

Flüssigkeit bis auf zwei Stunden reduziert werden. Es wurde im Gange der auf verschiedenste Art und Weise durchgeführten Electrolysen die Beobachtung gemacht, dass die Zersetzung des Kupfersulfates sich verzögerte; es scheint, dass durch den Strom zunächst die organischen Körper zerlegt und erst dann die betreffenden Kupferverbindungen in die einzelnen Komponenten gespalten werden. Ersichtlich wurde es aus dem Umstande, dass braune, syrupöse Flüssigkeiten im Verlauf der galvanischen Abscheidung sich zunächst aufhellten oder auch vollkommen wasserklar wurden, ehe das Kupfer sich abschied.

Den Endpunkt kann man entweder durch chemische Reaktionen feststellen, indem man Ferrocyankalium, Schwefelwasserstoff oder Ammoniak als Reagens benützt, oder man verdünnt die Lösung mit Wasser und lässt den Strom noch etwa zehn Minuten einwirken. Die zweite Methode ist in diesem Falle vorzuziehn; denn es kann, wie Gayon und Bolle[1]) angeben, Kupfer 1 : 1000000 electrolytisch nachgewiesen werden, während Ferrocyankalium[2]) in einer Verdünnung von 1 : 100000 nur eine eben noch erkennbare Färbung gibt und Ammoniak uns ganz im Stiche lässt. Wird in einer Platinschale gearbeitet, so muss ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden, da sonst der saure Electrolyt wieder auf das ausgeschiedene Kupfer einwirken würde.

Der Niederschlag wird mit Wasser, hierauf mit Alkohol und Aether gewaschen und im Luftbade bezw. im Exsiccator getrocknet.

Sollen brauchbare Zahlen erzielt werden, so darf das abgeschiedene Kupfer weder missfarbig noch schwammig sein. In Fällen, in denen die Flüssigkeit trübe war oder einen Bodensatz enthielt, wurde die Eimerelectrode zur

1) Jahresber. d. Pharmac. 1874, 435.
2) Pharmac. Centralh. 1890, 31.

Katode, die Schale zur Anode gemacht. Auch hier schied sich in den meisten Fällen das Kupfer blank ab. War dies nicht der Fall, so wurde der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und noch einmal durch den Strom zersetzt. Die Electrolyse kann auch über Nacht ausgeführt werden, man wendet dann nur eine geringere Strommenge, etwa 0,3—0,5 Ampère ein und erhöht den Zusatz der Salpetersäure um ein wenig. Am nächsten Morgen ist das Kupfer vollkommen abgeschieden.

Da die obigen Zahlen den Beweis erbrachten, dass das Kupfer auch in einer nicht völlig zerstörten Substanz durch den galvanischen Strom quantitativ bestimmt werden kann, so wurde dazu geschritten, Nahrungsmittel, die in einem Kupferkessel gekocht oder mit einem Kupfersalze imprägniert waren, auf den Gehalt hin zu untersuchen.

In einem blanken Kupferkessel wurde aus Fleisch, Reis unter Zusatz von ein wenig Fett mit einem Liter Wasser eine Suppe hergestellt, aufgekocht und bei Zimmertemperatur genau 12 Stunden stehn gelassen. Die Flüssigkeit wurde durch Coliren von Fleisch und Reis getrennt; es resultierten ungefähr 700 ccm, die auf ein Liter aufgefüllt wurden. Von der schleimigen Bouillon wurden 100 ccm mit 5 ccm Salpetersäure von spez. Gew. 1,424 vermischt und der Electrolyse unterworfen. Das Resultat war ein negatives, auch mit Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Ferrocyankali liess sich Kupfer nicht nachweisen.

Nun wurde die gesamte Flüssigkeit mit dem Reis mit 25 % Salpetersäure behandelt, das Filtrat fast bis zur Trockne eingedampft und mit verd. Salpetersäure aufgenommen. Der Reis war durch diese Zerstörungsweise bis auf das Zellengewebe zerfallen. Die erhaltene Flüssigkeit wurde von den festen Partikeln in eine Platinschale abfiltriert und der Strom eingeleitet. Gefunden wurde 0,0077 Cu.

Eine zweite, sehr fette Suppe, unter denselben Bedingungen zubereitet, hatte nach 24stündigem Stehen in einer Kupferschale 0,018 Cu aufgenommen.

Die Ueberreste des Reis wurden getrocknet, der Trockenrückstand mit Natr. Kaliumcarbonat und Salpeter geschmolzen, die Masse in verdünnter Salpetersäure gelöst mit Wasser auf 180 ccm verdünnt und electrolysiert. Es schied sich kein Kupfer ab.

Eine dritte Bouillon aus viel Suppengemüse und wenig Fleisch, jedoch ohne Fettzusatz, verblieb unter den gleichen Bedingungen vier Stunden in dem blanken Kessel. In dieser Zeit war dem Kessel 0,005 Cu entzogen worden. Die Kupferfläche, die bei diesen Versuchen von der Flüssigkeit bedeckt war, betrug ca. 600 □cm.

Lehmann[1]), der gleichfalls derartige Suppen in einer Messingpfanne bereitete, fand

nach 24 Stunden in einem Liter 18,3 mgr Cu
„ 54 „ „ „ „ 37,3 „ „

Auch Hilger[2]) hat gelegentlich eines Vergiftungsfalles festgestellt, dass durch eine fettreiche Suppe in zwölf Stunden 19 mgr Cu aufgenommen war.

Dasselbe Bestreben, Kupfer zu lösen, zeigen Speisen, die mehr oder minder der Gährung unterworfen sind. Es liegt in der Natur der Sache, dass ein wechselnder Säuregehalt, Temperatur und verschiedene andere Faktoren ein verschiedenes Resultat ergeben müssen. Darum wurde bei den folgenden Untersuchungen, um einheitliche und vergleichende Zahlen zu gewinnen, mit Milchsäure, die sich zum Teil bei der Gährung bildet, gearbeitet. Es wurde zu jedem Versuche 1 Liter einer $^1/_2$% Milchsäurelösung angesetzt, die Flüssigkeit in einem blank gescheuerten Kupferkessel aufgekocht und eine gewisse Zeit bei Zimmertemperatur stehn gelassen. Die abgegossene Lösung wurde

1) Archiv d. Hygiene 1895, XXIV.

2) Ber. d. freien Verein. bayr. Vertret. d. angew. Chem. 1892.

hierauf auf 180 ccm eingeengt und das Kupfer durch einen Strom von 0,5 Ampère bei 1,8—2 Volt Spannung ausgeschieden.

Es ging in Lösung: in Stunden	Kupfer
1 Stunde	0,0242
2 Stunden	0,0300
3 „	0,0330
4 „	0,0400
6 „	0,0458
12 „	0,0502
16 „	0,0542
22 „	0,0582
23 „	0,0656
24 „	0,0726
72 „	0,1058

Zu einem Versuche wurden zwei Liter obiger Lösung in dem Kupfergeschirre aufgekocht und nach 24 Stunden electrolysiert. Es war in dieser Zeit 0,1386 Cu dem Gefässe entzogen worden.

Um auch die Aufnahmefähigkeit von zubereiteten Speisen für Kupfer festzustellen, wurden 250 gr abgekochte, zerquetschte Kartoffeln in eine Kupferschale eingetragen und die innen liegenden Partien durch öfteres Umrühren mit der Wandung des Kessels in Berührung gebracht. Schon nach sechs Stunden waren einzelne Stücke deutlich grün gefärbt; nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur — der Versuch wurde im Winter angestellt — ging 0,0084 Cu in Lösung. Das Kupfer wurde den Kartoffeln durch Kochen mit 15% Salpetersäure entzogen. Dass in der That sämtliches Metall von der Säure gelöst wurde, konnte dadurch bewiesen werden, dass beim vollständigen Einäschern der zurückgebliebenen Masse weder durch die Electrolyse, noch durch Ferrocyankalium Kupfer nachgewiesen werden konnte.

Ein zweiter im Hochsommer angestellter Versuch mit gekochten Kartoffeln, die 24 Stunden im Kessel stehen blieben, lösten 0,032 Cu. Welch' einen grossen Einfluss auch die Temperatur auszuüben vermag, beweisen diese beiden Zahlen.

Es ist anzunehmen und von vornherein wahrscheinlich, dass sich lösenden Einflüssen gegenüber die Kupferlegierungen ebenso verhalten werden, wie das Kupfer. Diejenige, die vor allem an dieser Stelle in Betracht gezogen werden muss, ist das Messing, eine Legierung aus Kupfer und Zink, welche stets auch geringe Mengen Blei und Eisen enthält.

Es wurde in eine blanke Messingpfanne ein Liter einer $^1/_2$% Milchsäurelösung eingetragen, aufgekocht und in die eingeengte Flüssigkeit der elektrische Strom eingeleitet. Während der Electrolyse machte sich auch an der Anode ein goldgelber, rötlich schimmernder Niederschlag bemerkbar, welcher nach dem Auswaschen, Wägen der Electrode und Auflösen in verdünnter Salpetersäure als Blei durch seine charakteristischen Reaktionen bestimmt werden konnte. Gefunden wurde:

$$Cu = 0{,}0428$$
$$PbO_2 = 0{,}0046 = 0{,}00398\ Pb.$$

Die Waschwasser wurden eingedampft und das eventuell in Lösung befindliche Zink nach der von Classen[1]) angegebenen Oxalatmethode electrolysiert. Da sich jedoch das Metall schwammig abschied, konnte es nicht zur Wägung gebracht werden.

Bei einem zweiten Versuche gab das Messing in 24 Stunden ab:

$$Cu = 0{,}0422$$
$$PbO_2 = 0{,}0036$$
$$Zn + Fe = 0{,}0560.$$

1) Analyse durch die Electrolyse.

Lehmann[1]) liess Essig auf Kupfer- als auch Messinggefässe einwirken und kam ebenfalls zu dem Resultate, dass die ersteren verhältnismässig leichter angegriffen werden, als die letzteren, d. h., dass aus jenen mehr Kupfer gelöst wird, als aus diesen. Nur scheint es hiebei entgangen zu sein, dass die angewandte Säure, in seinem Versuche die verdünnte Essigsäure, dem Messinggefässe nicht nur das Kupfer, sondern auch, wie es obige Versuche beweisen, viel Zink und wenig Blei und Eisen zu entziehen vermag.

Aehnlich verhalten sich die höheren Fettsäuren, bezw. ihre Triglyceride, die Fette und Oele. Es ist bekannt, wie leicht Fette, besonders wenn sie eine starke Ranzidität besitzen, Kupfer anzugreifen und grosse Mengen dieses Metalles aufzuspeichern vermögen. Jeannel[2]) geht sogar so weit, die Oele als Reagens auf Kupfer zu empfehlen, da Oel, mit einer wässrigen Kupfersulfatlösung von 1 : 100000 geschüttelt, deutliche Grünfärbung zeigt.

Zehn Gramm Olivenöl, das 1,748% freie Säure enthielt, wurden in einen Kupferkessel gegossen und 24 Stunden in diesem belassen. Das grün gefärbte Oel wurde durch wiederholtes Kochen mit Wasser aus der Schale entfernt und diesem das Kupfer durch verdünnte Salpetersäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade quantitativ entzogen. Fresenius und Schattenfroh[3]) kamen in ihrer Studie „Ueber den Nachweis der Metalle in Fetten und Oelen“ ebenfalls zu dem Resultate, dass die Oele das Metall beim Schütteln mit verdünnter Salpetersäure an diese vollständig abgeben. Gefunden wurde 0,00528 Cu.

Bei einem zweiten Versuche wurden fünf Gramm Olivenöl, Ranzidität 12, auf eine Fläche von ungefähr

1) Archiv der Hygiene 1895, XXIV.

2) Galippe: Etude toxicolog. sur le cuivre et ses composés.

3) Z. f. analyt. Chem. XXXIV., 384.

1300 qucm eingerieben. Es ging nach 48 Stunden 0,01 Cu in Lösung.

III. Zehn Gramm Schweinefett von der Ranzidität 15,8, ebenso behandelt, wie Versuch II, lösten nach 48 Stunden 0,0288 Cu.

Bei dieser Gelegenheit wurden Versuche angestellt, das Kupfer in den Fetten electrolytisch zu bestimmen. Die Fette wurden teils mit wässrigem, teils mit alkoholischem Kali verseift, die Lösung mit Wasser verdünnt und in die gebildete Seifenlösung der Strom eingeleitet. Der Erfolg war jedoch ein negativer.

Es vermögen nicht nur Säuren Kupfergefässe anzugreifen, sondern auch Salze zeigen dasselbe Verhalten. Zu solchen Versuchen wurde chemisch reines Chlornatrium verwandt. Ein Liter einer warmen 5% Kochsalzlösung wurde in ein blankes Kupfergefäss eingetragen und nach sechs Stunden von dieser Flüssigkeit 500 ccm abgegossen. Die Farbe der Lösung liess erraten, dass auch in diesem Falle das Metall angegriffen wurde. Die Electrolyse ergab 0,0098 Cu. Der Rest der Flüssigkeit wurde nach 22 Stunden electrolysiert, wobei die Platinschale um 0,0271 Cu zunahm. Beim dritten Versuche wurde dem Kupfergefässe von einem Liter 5% Chlornatriumlösung 0,0636 Cu entzogen. Beim Zusammenstellen dieser gefundenen Zahlen kommt man zu dem Resultate, dass die Einwirkungen von Kochsalz auf Kupfer eine ziemlich energische ist; denn es löste ein Liter einer 5% NaCl lösung:

nach 6	Stunden	0,0196	met.	Cu.
„ 22	„	0,0542	„	„
„ 24	„	0,0636	„	„

Lässt man Kochsalz längere Zeit auf metallisches Kupfer einwirken, so überzieht sich das Metall mit einer

dunkelgrünen Schicht von basischem Kupferchlorid, und nimmt man an, dass der Sauerstoff der Luft zunächst CuO bildet, so lässt sich der Vorgang folgendermassen erklären:

$$Cu + NaOH + HCl + O = CuO + NaCl + H_2O$$

$$2\,CuO + 2\,NaCl + H_2O = \begin{matrix} Cl-Cu \\ Cl-Cu \end{matrix}\!\!\rangle\, O + 2NaOH.$$

Wie bereits bei der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, lässt sich das Kupfer bei Gegenwart von freier Salzsäure oder deren Salzen in saurer Lösung nicht abscheiden, da es schwammig ausfällt. Man muss darum salzsäurehaltige Kupferflüssigkeiten in ammoniakalischer Lösung electrolysieren. Es bleibt aber trotzdem noch ein weiterer Uebelstand bestehen; denn das entweichende Chlor greift die Platinelectroden energisch an, darum ist es das beste, die Salzsäure mit einigen ccm Schwefelsäure vollkommen zu vertreiben und erst dann in die mit der nötigen Menge Salpetersäure versetzte Kupfersulfatlösung den Strom einzuleiten.

Ein anderes Salz, das neben Kochsalz noch in Betracht gezogen wurde, ist der Salpeter; doch scheint derselbe das Kupfer weniger energisch anzugreifen, als das Kochsalz, indem ein Liter einer 2% Salpeterlösung aufnahm:

nach	4 Stunden	0,008 Cu.
„	7 „	0,0104 „
„	24 „	0,0184 „

Wagner[1]), der sich mit ähnlichen Versuchen beschäftigte, fand, dass Metalle in einer Kohlensäure freien Luft weniger angegriffen würden, als in einer Kohlensäure haltigen, z. B. von Chlorammon im ersteren Falle sechsmal weniger, als im letzteren.

Ebenso wie metallisches Kupfer in Berührung mit vielen Körpern an diese Kupfer abzugeben vermag, und

1) Pharm. Zentralhalle 1876, 107 u. 117.

diese Eigenschaft auch zur Herstellung grün gefärbter Konserven benützt wird, ebenso werden zu diesem Zwecke seine Salze angewandt. Mayrhofer[1]), der sich mit der Konservenfrage intensiv beschäftigte, gibt in seiner Arbeit „Ueber den Kupfergehalt der Konserven“ folgende Schilderung. Zur Herstellung der Gemüsekonserven werden diese auf einem Siebe in einen Kessel mit kochendem Wasser gebracht und darin 3—8 Minuten belassen, darauf herausgenommen, mit viel kaltem Wasser gewaschen, nach dem Abtropfen in Dosen oder Glasbüchsen gegeben, diese geschlossen und im Autoclaven bei ca. 120° Cels. sterilisiert. Bei dieser Arbeit geht nun die grüne Farbe verloren, und die Konserven werden gelb bis braun. Um diesen Umschlag der Farbe zu vermeiden und die grüne Farbe zu erhalten, bedient sich der Fabrikant zweier Wege. Er lässt entweder die Gemüse einige Zeit in einem Kupferkessel, wobei dieselben vermöge ihrer eigenen Säuren Kupfer aufnehmen, oder es wird dem Kochwasser Kupfersulfat zugegeben und sonst wie früher verfahren, gewaschen, bis alles lösliche Cu entfernt ist. J. Clot & Cie. Strassburger Konservenfabrik, nahm, um Gemüse zu kupfern, ein Schweizer Patent, das folgendermassen lautet:

Schweizerisches Patent No. 2019.

Einrichtung zum Kochen von Gemüse- und Früchte-Konserven, um deren natürliche grüne Farbe zu erhalten.

„Ein kupferner Kochapparat wird mit einer Dynamomaschine für gleichgerichtete Ströme durch zwei Leitungen zur Uebertragung des elektrischen Stromes in Verbindung

---

1) Ber. über die XI. Vers. der freien Ver. bayr. Vert. der angew. Chem. Regensburg 1892.

gesetzt und zwar derart, dass der negative Drath direkt an dem Kochkessel und der positive an einer in die im Kochapparat befindliche Flüssigkeit hineinhängenden Electrode befestigt ist. Das Kochen der Gemüse und Früchte in diesem Apparat geschieht in der Weise, dass zuerst der elektrische Strom in die im Kessel befindliche Flüssigkeit — Salzwasser — während ca. $1^1/_2$ Minuten mit einer Stärke von 5 Ampère eingeleitet wird, und hierauf die Früchte rasch in diese Flüssigkeit geworfen werden. Alsdann werden die Früchte noch kurze Zeit bei andauernder gleicher Einwirkung des Stromes im Apparat gekocht, worauf der Prozess durch Abstellen des Stromes beendigt wird. Die Früchte sind nun zum Pasteurisieren bereit".

Mayrhofer kam nach umfangreichen Vorarbeiten zu dem Resultate, dass 0,024 Kupfer vollkommen zum Erhalten der grünen Farbe genüge. Was den Nachweis des Kupfers in den Konserven anlangt, so ist dieses nach einer der erwähnten Methoden bestimmt worden. Bei den folgenden Untersuchungen wurde, wie bei den vorhergehenden, das Metall durch die Electrolyse gefällt.

Die vorliegenden Konserven stammten aus zwei bedeutenden süddeutschen Fabriken.

No. I. **Erbsen extra feinste:** die $^1/_2$ Kilo Büchse enthielt 300 gr Erbsen und 160 gr Flüssigkeit. Diese wurde von den Erbsen abgegossen, einigemale mit Wasser abgespült und die zurückbleibende Substanz in drei Portionen von je 100gr geteilt. Die erste wurde mit 1% Salpetersäure behandelt, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht. Der eingeengte Auszug gab bei der Electrolyse Spuren von Kupfer, die jedoch nicht wägbar waren. Die noch grün gefärbte Substanz wurde mit der Lösung noch einmal eingetrocknet, verkohlt und die zerriebene Kohle mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht. Es schied sich unter den bereits bekannten Bedingungen

an der Katode 0,0029 Cu ab. Die Kohle wurde noch einmal geglüht und vollkommen verascht. Aus dieser Asche konnte noch 0,0014 Cu gewonnen werden, so dass diese Portion im ganzen 0,0043 Cu enthielt.

Der zweite Teil wurde verkohlt, die Kohle vollständig verbrannt und dieser das Cu durch verdünnte Salpetersäure entzogen. Gefunden wurde 0,0048.

Die dritte Portion wurde auf dem Wasserbade mit 25 % Salpetersäure eingetrocknet und die Trockensubstanz 6—8 Volumenproz. Salpetersäure wiederholt ausgekocht, Es blieb eine völlig weisse Cellulose zurück, in der auch nach dem Eintrocknen und Einäschern Kupfer nicht mehr nachgewiesen werden könnte. Aus diesen 100 gr wurde durch den elektrischen Strom 0,0654 Cu abgeschieden.

Die von den Erbsen abgegossene Flüssigkeit wurde bis auf 150 ccm eingedampft, mit der nötigen Menge Salpetersäure versetzt und der Electrolyse unterworfen. Das Gewicht des sich blank abscheidenden Kupfers betrug 0,005. Im Ganzen wurden in dieser Büchse gefunden:

No. I	0,0029 + 0,0014
„ II	0,0048
„ III	0,0054
Flüssigkeit	0,0050
	0,0195 auf 1 Kilo Substanz
	berech. = 0,0390 Cu.

No. II. **Bohnen:** $^1/_2$ Kilo = 300 gr Substanz und 165 gr Flüssigkeit von blassgrüner Farbe. Die Bohnen wurden fein gewiegt und mit 25 % Salpetersäure zerstört. Der trockne Rückstand wurde ebenso weiter behandelt, wie die dritte Portion bei No. I.

Die Substanz enthielt	0,002 Cu.
„ Flüssigkeit „	0,0066 „
	0,0086 „ 1 Kilo = 0,0172 Cu.

No. III. **Reineclaudes:** $^1/_2$ Kilo = 300 gr Substanz und 170 gr Saft von schön grüner Farbe.

In der Substanz wurde 0,007 Cu gefunden
„ dem Safte „ 0,004 „ „
0,011 „ 1 Kilo = 0,022 Cu.

Der Syrup wurde mit verdünnter Salpetersäure eingedampft. Es entstand eine dicke, braune Flüssigkeit, die auf 180 ccm aufgefüllt wurde. Bevor sich das Kupfer abschied, hellte sich die Lösung vollkommen auf. Es scheint, dass die vorhandenen organischen und anorganischen Salze bei der Zersetzung irgendwie auf den Zucker, bezw. auf auf die in Lösung befindlichen Dextrine einwirken, und dann erst das Kuprinitrat sich an der Electrolyse beteiligt.

No. IV. **Stachelbeeren:** $^1/_2$ Kilo von graugrüner Farbe, mit einem Stich ins braune. Substanz und Flüssigkeit wurden zusammen untersucht und enthielten 0,0072 Cu auf ein Kilo = 0,0144.

No. V. **Reineclaudes:** 185,0 Gramm in einer Glasbüchse, von lebhaft grüner Farbe. Die Substanz selbst ergab 0,0034, d. h. auf ein Kilo 0,023 Cu. Im abgegossenen Syrup liess sich Cu nicht nachweisen. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dass das Koliertuch sich blaugrün färbte. Dieser Farbstoff war sowohl in Alkohol als auch in Säure unlöslich, wurde jedoch beim Kochen von Kalilauge und Ammoniak verändert.

Von den folgenden Konserven sei nur das erhaltene Resultat angeführt:

No. VI. **Bohnen,** blassgrün $^1/_2$ Kilo gef. 0,01 Cu auf 1 Kilo berech 0,02 Cu.

No. VII. **Petits pois,** blaugrün $^1/_2$ Kilo gef. 0,028 Cu auf 1 Kilo berech. 0,056 Cu.

No. VIII. **Haricots verts,** blassgrün $^1/_2$ Kilo gef. 0,0096 Cu auf 1 Kilo berech. 0,0192 Cu.

No. IX. **Haricots verts,** blassgrün $^1/_2$ Kilo gef. 0,008 Cu auf 1 Kilo berech. 0,016 Cu.

No. X. **Schnittbohnen**, blassgrün $^1/_2$ Kilo gef. 0,009 Cu auf 1 Kilo berech. 0,018 Cu.

Tschirch hat in der die Substanz umgebenden Flüssigkeit nie Kupfer nachweisen können und bezieht den Fall, den Galippe anführt, auf unvorsichtige Kupferung. In der Flüssigkeit obiger Konserven wurde, sobald sie für sich untersucht wurde, bis auf zwei Fälle immer Kupfer gefunden, mitunter in nicht unbedeutenden Mengen. Wie obige Zahlen beweisen, ist es nicht notwendig, die Konserven vollkommen zu veraschen und die Asche auf Kupfer zu untersuchen. Folgende Methode, wie sie sich bei den vorliegenden Untersuchungen sehr zweckmässig erwies, gibt sehr gute und genaue Resultate:

„100,0 Gramm der zerkleinerten und von der umgebenden Flüssigkeit befreiten Konserven werden mit so viel 25% Salpetersäure vermischt, dass ein dünner Brei entsteht. Diese Masse wird unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbad eingetrocknet. Der Trockenrückstand wird mit einer Salpetersäure, die 6 Volumenproz. % HNO_3 enthält, ausgekocht und solange mit Wasser auf einem Trichter ausgewaschen, bis die zurückbleibende Cellulose weiss erscheint. In die eventuell eingeengte Flüssigkeit wird sodann der Strom unter den bereits erwähnten Bedingungen eingeleitet, durch den das Kupfer als blanker Niederschlag an der Katode gefällt wird. Soll in der Flüssigkeit Kupfer nachgewiesen werden, so wird diese bis auf etwa 150 ccm eingeengt, mit der nötigen Menge Salpetersäure versetzt und electrolysiert".

Dass in der That die Zerstörung, besser gesagt, die Aufschliessung mit 25% Salpetersäure genügt, um den Konserven sämtliches Kupfer zu entziehen, mögen folgende Zahlen beweisen:

Es wurden zu diesem Zwecke Haricots verts von schön grüner Farbe in drei Teile geteilt, von denen

No. I durch vollständiges Einäschern,
No. II durch konz. Schwefelsäure und Quecksilberoxyd,
No. III durch 25% Salpetersäure
zerstört wurden.

Es wurde bei der Electrolyse gefunden in

No. I 0,0072 Cu
No. II 0,0068 „
No. III 0,0070 „

No. XI. **Haricots verts**, grün mit einem Stich in's blaue; 1 Kilo:

die Flüssigkeit wog 360 gr und ergab 0,005 Cu
„ Substanz „ 500 „ „ „ 0,0152 Cu.

Ausserdem wurden noch zwei Erbsenkonserven, die einer Braunschweiger Fabrik entstammten, als Kupfer frei in Handel kamen und ihrer Billigkeit wegen in München viel gekauft werden, auf den Gehalt an Kupfer untersucht. Die Farbe der Konserven war braun, missfarbig und konnte Kupfer nicht nachgewiesen werden. Hingegen waren in der einen Büchse die Erbsen von einem ziemlich steifen Stärkekleister eingehüllt.

Auch hier konnte in zwei Fällen in der die Konserven umgebenden Flüssigkeit Kupfer nachgewiesen werden. Es ist daher nicht anzunehmen, dass dieser Kupfergehalt immer auf leichtsinnige Bearbeitung zurückzuführen sei, sondern vielleicht so zu erklären, dass die organischen und anorganischen Salze und Säuren, die sich im Wasser befinden oder von diesem aus den Konserven herausgelöst werden, auf das Kupfer einwirken.

Es scheint auch, dass das phyllocyansaure Kupfer, das, wie Tschirch angibt, sowohl gegen verdünnte, als auch konz. Salzsäure resistent ist, beim Kochen von der 25% Salpetersäure zersetzt wird.

Zink.

Vielfache Analogien mit dem Kupfer zeigt das Zink. Auch für dieses Element ist das Vorkommen im Pflanzen- und Tierreiche bewiesen. Freitag[1]) fand, dass Pflanzen aus einem Zinkcarbonat haltigem Boden oft bis zu 1% Zink aufzunehmen imstande sind. Lechartier und Bellamy[2]) wiesen in einer 1780,⁰ Gramm wiegenden Leber als auch im Muskelgewebe 0,02 Zinkoxyd nach. Kalbsleber enthielt nach ihren Angaben 0,03 ZnO, 18 hartgekochte Eier gaben nach dem Verbrennen 39,0 schwammige Kohle und diese 0,02 ZnO. Ebenso fanden sie dieses Metall in Getreidekörnern, amerikanischer Maisstärke, Wicken und weissen Bohnen vertreten. Andere Forscher konnten dieses Vorkommen im thierischen Organismus bestätigen, so fanden, um noch einen Fall anzuführen, Raoult und Bretow[3]) in einer Leber neben Kupfer noch etwas Zink. Auch über die Giftigkeit des Zinks und seiner Verbindung ist viel berichtet worden. Zepetit[4]) führt den Todesfall durch eine Zinkvergiftung an und wies sowohl in der Leber als auch in der Milz bedeutende Mengen Zink nach. Taillard[5]) konstatierte Vergiftung durch zinkhaltigen Essig, der eine zeitlang in Zinkgefässen aufbewahrt war. Aehnliche Fälle, die durch Verwechslung von Bittersalz mit Zinksulfat entstanden, wurden auch noch von Anderen festgestellt. Da nun Zink in Form seiner Legierungen, wie Neusilber und Messing, zu mancherlei Hausgeräten benützt wird und auch in Gestalt seiner Salze in der Technik Verwendung findet, so lag, nachdem seine jedenfalls nicht ungefährliche Wirkung auf den menschlichen Organismus erkannt war,

---

1) Loew, Natur-System der Giftwirkungen.
2) Journal de Pharm. et de Chim. 4 Sér. T. 25 pag. 506.
3) Bullet. général. de Thérap. 46 Ann.
4) Archiv f. Pharmac. 24, 602.
5) Répert. de pharmac. 31, 392.

nichts näher, als dass man das Verhalten dieses Metalles bezw. seiner Legierungen gegen Salzlösungen und schwache Säuren studierte. Es liegen darüber interessante Arbeiten vor, von denen an dieser Stelle einige erwähnt sein mögen.

Snijders[1]) kommt zu folgenden Resultaten: „Zink zerlegt verdünnte und konzentrierte Salzlösungen ohne Mitwirkung von Luft unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Zinkoxyd im allgemeinen um so schneller, je leichter löslich das ZnO in der Salzlösung, je konzentrierter diese und je höher die Temperatur ist, und zwar hört die Einwirkung noch nicht auf, wenn die Salzlösung mit ZnO gesättigt ist; es bildet sich noch mehr ZnO, welches sich ausscheidet. Sauerstoff, der von Kohlensäure befreit ist, begünstigt die Löslichkeit, und bei Gegenwart desselben wird selbst eine Wirkung von Phosphaten und Carbonaten wahrgenommen. Kohlensäure haltige Luft lässt basisches Zinkcarbonat sich ausscheiden. Hartes Quellwasser greift Zink nicht an, selbst wenn es reichlich Chloride und Sulfate enthält. Weiches Wasser löst Zink um so reichlicher, je mehr Chloride und Sulfate und je weniger Carbonate und Phosphate in ihm gelöst sind".

Wagner[2]) fand, dass Zink von Magnesiumchlorid, Chlorkali und anderen Salzen ziemlich bedeutend angegriffen würde.

Wefers Bettink und Ivan Eyk[3]) warnen vor dem Gebrauch verzinkter Eisengefässe zum Aufbewahren oder Zubereitung von Speisen. Dieselben werden durch Wasser, stärker durch Kochsalzlösung oder verdünnten organischen Säuren angegriffen, wodurch die Speisen zinkhaltig werden.

---

1) Nieuw Tijdsch. voor de Pharm. in Nederl. 1878, No. 6, pag. 201.

2) Pharm. Zentralhalle 1876, 107 u. 117.

3) Nieuw. Tijdsch. v. de Pharm. in Nederl. 1878, No. 10.

Jedoch nicht nur das Zink selbst, sondern auch seine Salze spielen in der forensen und auch in der Nahrungsmittelchemie eine gewisse Rolle. Oft sind im Handel Spielsachen anzutreffen, die mit Zinkfarben bemalt sind, ebenso ist es bei Kautschoukgegenstände der Fall, in denen 40–50% ZnO nachgewiesen werden konnte; sogar als Brotzusatz ist das Zinkvitriol verwandt worden, damit dieses besser erscheine und länger frisch bleibe. Seit einigen Jahren ist bekanntlich auch in den amerikanischen Aepfelschnitten das Vorkommen von Zink bewiesen worden.

Da es sich bei derartigen Untersuchungen oft um geringe Mengen Zink handelt, und dessen Nachweis sich noch schwieriger gestaltet, als von Kupfer, so sind auch für dieses Metall Bestimmungen ausgearbeitet worden.

Bollard[1]) titriert mit einer auf reines ZnO eingestellten Natriumsulfidlösung. Als Indikator benützt er metallisches Silber, welches wohl von Natriumsulfid, nicht aber von Zinksulfid geschwärzt wird.

Lehmann[2]) benützt als Titerflüssigkeit Ferrocyankalium in schwach saurer Lösung. Der Endpunkt tritt ein, wenn eine herausgenommene Probe mit Uranylacetat schwach braun-rosa gefärbt wird. Diese Methode gibt, wie der genannte Forscher in seiner Arbeit berichtet, nur in der Hand von Geübten brauchbare Resultate. Moldenhauer[3]) macht auf die Fehler bei diesem Titrationsverfahren aufmerksam, die sich durch die Gegenwart anderer Metalle wie z. B. Magnesium ergeben können.

Es existieren daneben noch mehrere quantitative Methoden, die sich jedoch auf den Nachweis von Zink in amerikanischen Aepfelschnitten beziehen und daher bei dem Kapitel „Konserven“ besprochen werden sollen.

1) Journ. Chem 1897, 399.
2) Archiv d. Hygiene 1897, XXVIII.
3) Chem. Zeitung 1891, XV, 223.

Electrolytische Zinkabscheidungen sind wohl für reine Lösungen bekannt, doch scheinen diese bei der forensen und Nahrungsmittelanalyse noch nicht benützt worden zu sein. Classen[1]) gibt wohl eine Methode an, doch ist aus der vorhandenen Literatur nicht zu ersehn, ob diese jemals in Betracht gezogen wurde.

Während Kupfer zu denjenigen Elementen gehört, die aus saurer Lösung durch den galvanischen Strom quantitativ niedergeschlagen werden, zeigt Zink neben einigen anderen Metallen, wie Eisen, Nickel ein abweichendes Verhalten und neigt auch, im Gegensatz zu Cu, zu schwammigen, lockeren Niederschlägen. Es kommen für die praktische Analyse folgende Methoden in Betracht:

1. die von Classen und v. Reiss[2])
2. die von Beilstein und Jawein[3]).

Die ersteren lassen das Zink-Ammonoxalat-Doppelsalz durch den Strom zersetzen. Die Abscheidung erfordert jedoch grosse Aufmerksamkeit, da das Zink, sobald die Flüssigkeit alkalisch geworden ist, sich schwammig abscheidet. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, schlägt Classen[4]) einen Zusatz von freier organischer Säure, wie Oxalsäure, Essigsäure oder Weinsäure vor.

Das unter No. II erwähnte Verfahren besteht darin, dass das Metall aus dem Zinkcyanid-Cyankalium Doppelsalze sowohl durch schwache als auch starke Ströme reduziert wird. Bei einer Stromdichte von 0,5 Ampère bei 5,8 Volt ist die Ausscheidung in 2—$2^1/_2$ Stunden beendet, der Niederschlag ist hellblau und haftet an der Electrode fest.

---

1) Classen, Gerichtliche Chemie.
2) Berichte. 1881, 14, 1630.
3) Berichte. 1881, XII, 446.
4) Zeitsch. f. Electrochemie 1894, I, 280.

Es sind noch andere Methoden vorhanden, die jedoch nach Angaben von Neumann[1]) nur mit mehr oder weniger Vorsicht anzuwenden sind. Hier sei noch der Arbeit von Moore[2]) gedacht, der eine Zink-Ammonphosphatlösung zum Electrolysieren benützt, und der von Brand[3]) der das Zink aus dem Zink-Natriumpyrophosphat nach Zusatz von Ammoniumcarbonat niederschlägt. Diese Methoden, die nicht in allen Fällen blanke Niederschläge geben, sind deswegen angeführt, weil ein neues Abscheidungsverfahren des Zinks sich an diese anschliesst. Zuvor soll noch auf eine andere unangenehme Eigenschaft des Metalles aufmerksam gemacht werden. Wird das Zink bei der Electrolyse auf eine Platinschale abgeschieden, so bleibt beim Auflösen ein schwarzer Rand zurück, der weder in Salz- noch in Salpetersäure löslich ist. Dieser ist, wie Vortmann[4]) festgestellt hat, nichts anderes als fein verteiltes Platin. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, ist man nun genötigt, die betreffende Platinelectrode mit Kupfer oder Silber zu überziehen und auf eines dieser Metalle das Zink niederzuschlagen. Es wurden nun zunächst in der Richtung Versuche angestellt, eine Electrode ausfindig zu machen, die vom Zink nicht angegriffen wird. Zu diesem Zwecke wurde aus einem feinen, ausgeglühtem Klavierdrathe, der 99,4% Eisen enthielt, eine Spiralelectrode hergestellt und auf dieses das Zink nach der von Beilstein und Jawein angegebenen Methode niedergeschlagen. Der Niederschlag war wohl gleichmässig, hellgrau und festhaftend, doch wurde nie eine quantitative Ausbeute erzielt. Ob die Electrode von dem Electrolyten angegriffen wurde, konnte nicht festgestellt werden. Bei den folgenden Untersuchungen wurde

1) Theorie und Praxis der analyt. Electrolyse.
2) Chem. News 1886; 53, 209.
3) Z. f. analyt. Chem. 28, 581.
4) Berl. Berichte 24, 2753.

als Ueberzug der Platinschale Silber gewählt, da dieses sich an der Luft weniger rasch als das Kupfer oxydiert. Nach dem Zinkcyanid-Cyankaliumverfahren wurde durch die Electrolyse wiedergewonnen von:

angewandt. ZnO	Berechnet auf Zn	Gefunden Zn	Differenz
0,1646	0,133	0,1327	— 0,0003
0,1270	0,108	0,1076	— 0,0004
0,1184	0,114	0,1142	+ 0,0002

Anschliessend an die vorher besprochenen Methoden sei es gestattet, auf eine neue electrolytische Abscheidung des Zink aufmerksam zu machen. Versetzt man eine neutrale bezw. schwach sauere Zinksalzlösung mit Natriumphosphat, so bildet sich ein Niederschlag von Zinkphosphat, der zunächst colloidal ist, jedoch beim Stehen, rascher beim Erwärmen krystallinisch wird. Dieses tertiäre Phosphat ist in Kalilauge löslich und die alkalische Zinkphosphatlösung eignet sich sehr gut zur Electrolyse. Wird eine Stromdichte von 0,2–0,3 Ampère bei 3—3,5 Volt für je 100 qucm wirksamer Electrodenfläche angewandt, so resultiert ein schöner graublauer, festhaftender Niederschlag von krystallin. Gefüge. Doch können auch Stromdichten von 1 Ampère bei 4 Volt eingeleitet werden, ohne schwammige Abscheidungen befürchten zu müssen. Man setzt von vornherein etwas überschüssige Kalilauge hinzu.

Als Belege mögen folgende Zahlen dienen:

Grösse der Electrodenfl.	Stromstärke	Spannung	Zeitdauer d. Electrolyse	Angewandt. ZnO.	Berechn. auf metall. Zink	Gefunden Zink	Differenz
150 qucm	0,3 Amp.	3 Volt	über Nacht	0,1268	0,1016	0,1012	— 0,0004
150 „	0,3 „	3 „	„ „	0,1650	0,1323	0,1326	+ 0,0003
150 „	0,8 „	3,8 „	3 Stunden	0,2066	0,1656	0,1654	— 0,0002
150 „	0,8 „	3,5 „	3 „	0,1188	0,09527	0,0947	— 0,0005
150 „	1 „	4 „	3 „	0,1154	0,0925	0,0924	— 0,0001
150 „	0,4 „	3,2 „	über Nacht	0,3192	0,2617	0,2576	— 0,0041
150 „	0,4 „	3,2 „	„ „	0,1532	0,12286	0,1230	+ 0,00014
150 „	0,6 „	3,8 „	3 Stunden	0,0452	0,0362	0,0362	
150 „	0,6 „	3,5 „	3 „	0,0224	0,0179	0,0178	— 0,0001
				0,0092	0,00754	0,0074	— 0,0001
versilb. Eimer-electrode	0,2 „	3 „	3 „	0,00188	0,00152	0,0016	+ 0,00008
				0,00188	0,00152	0,0017	+ 0,00018

Das abgeschiedene Metall war silberweiss bis graublau und krystallinisch, wenn wenig Zink vorhanden war; sollte jedoch mehr als 0,5 Metall durch den Strom reduziert werden, so war der Niederschlag sammetähnlich, ungefähr wie Bleisuperoxyd, doch immer festhaftend und gut auswaschbar. Der Endpunkt der Abscheidung liess sich, ebenso wie bei Kupfer, entweder durch Ferrocyankalium oder durch Auffüllen der Electrodenschale feststellen. Der Niederschlag muss ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden.

Jedoch nicht nur in reinen Lösungen, sondern auch in zerstörten Flüssigkeiten lässt sich Zink durch die Electrolyse quantitativ bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden 100 gr Fleisch, dem 0,0922 Zink als Zinkoxyd zugesetzt war, nach dem von Herrn Prof. Dr. A. Halenke gütigst mitgeteilten Verfahren zerstört. Diese Methode, die ursprünglich zum Nachweis von Zink in amerikanischen Aepfelschnitten benutzt wurde, gestaltet sich folgendermassen: „50 gr Substanz werden mit 175 ccm konz. Schwefelsäure und 1 gr reinem gelben Quecksilberoxyd in einem $^3/_4$ Liter fassenden Rundkolben erhitzt, bis die Flüssigkeit weiss geworden ist. Die hierfür erforderliche Zeitdauer beträgt etwa 8 Stunden. Der ca. 10 ccm betragende Rückstand wird in ca. 250 ccm Wasser gelöst und das Quecksilber mittelst lebhaften Schwefelwasserstoffstromes ausgefällt. Das Filtrat von Quecksilbersulfid erhitzt man bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes und setzt dann etwas Schwefelsäure zur Oxydation des Ferrosulfats zu. Man lässt nun die Flüssigkeit abkühlen, übersättigt mit konz. Ammoniak und filtriert den entstandenen gelblichen Niederschlag nach einigem Stehen ab. Das Filtrat wird nun mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Schwefelwasserstoff auf Zink geprüft. Entsteht ein weisser Niederschlag von Zinksulfid, so wird das Kölbchen mit Wasser fast bis an den Rand gefüllt, der Niederschlag

nach 24 stündigem Stehen abfiltriert, mit Schwefelwasserstoff und Ammonnitrat-haltigem Wasser ausgewaschen, geglüht und als Zinkoxyd gewogen".

An dieser Stelle mögen über die Ausführung obiger Methode, die sich ganz besonders zum Nachweis kleiner Metallmengen in grossen Quantitäten organischer Substanz eignet, einige Bemerkungen gestattet sein. Man übergiesst die zu untersuchende Substanz, die möglichst zerkleinert und mit dem Quecksilberoxyd vermischt ist, mit der Hälfte der anzuwendenden konz. Schwefelsäure, schüttelt den Kolben kräftig um, lässt das Gemisch bis auf Zimmertemperatur abkühlen und setzt dann die zweite Portion der Schwefelsäure hinzu. Der schräggestellte Kolben wird nun zunächst mit kleiner Flamme erwärmt, die Hitze allmählig gesteigert und zum Schluss mit voller Flamme auf dem Drathnetze erhitzt. Werden diese Bedingungen eingehalten, so wird ein Ueberschäumen vermieden, und die gänzliche Zerstörung ist in der von Halenke angegebenen Zeit meistens vollendet. Man kann auch statt des gelben Quecksilberoxydes saures Kaliumsulfat anwenden, doch scheint dieses kein so energischer Sauerstoffüberträger zu sein, wie das Quecksilberoxyd, wodurch sich die Arbeit um 4—5 Stunden verzögert; auch ist man dann gezwungen höhere Temperaturen anzuwenden. Allerdings beträgt die rückständige Flüssigkeit meistens mehr als die angegebenen 10 ccm, oft sogar 50—60 ccm; dies hängt offenbar mit der mehr oder minder leichten Oxydierbarkeit der betreffenden Substanz zusammen.

Die Zerstörung des Fleisches war nach 12 Stunden beendet, die Flüssigkeit vollkommen klar und von hellgelber Farbe. Die Schwefelsäure wurde abgedampft und in die auf 70° erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat wurde nahezu mit Soda neutralisiert, die entstandene Trübung durch einen Tropfen Salzsäure aufgehoben, essigsauer gemacht und Schwefelwasserstoff ein-

geleitet. Es fielen Zink und auch etwas Eisen aus; diese wurden abfiltriert, mit warmer verdünnter Essigsäure ausgewaschen und der graugefärbte Rückstand in möglichst wenig verd. Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung, welche noch immer etwas Eisen enthielt, wurde zur Oxydation des Eisens mit wenig Salpetersäure versetzt und in warme überschüssige Kalilauge eingetragen, wobei das Eisen als $Fe(OH)_3$ ausfiel. Nach Zusatz von Dinatriumphosphat war die Flüssigkeit für die Electrolyse geeignet.

Angew. Zn	Gefunden Zn	Differenz
0,0922	0,0918	— 0,0004
0,0927	0,0924	— 0,0003
0,1480	0,1473	— 0,0007
0,1228	0,1232	+ 0,0004
0,1028	0,1024	— 0,0004

Die Trennung des Zinks vom Eisen mittelst Natriumacetat lässt sich hier nicht verwenden, da sowohl im Fleisch als auch in den Pflanzen Phosphorsäure vorhanden ist; bei Gegenwart von wenig Eisen wird beim Erhitzen auch ein Teil des Zinks als Zinkphosphat mitgefällt.

Konserven.

Wie bereits erwähnt, hat seit einigen Jahren Hefelmann[1]) in den amerikanischen Ringäpfeln einen Zinkgehalt beobachtet und fast in allen untersuchten Proben dieses Metall nachzuweisen vermocht. Dieses Auftreten von Zink soll darauf zurückzuführen sein, dass die Aepfelscheiben entweder auf Zinkblechen oder auf galvanisch verzinkten Drathhorden getrocknet werden.

---

1) Pharm. Centralhalle 1894, p. 77.

Wie kompliziert der genaue Nachweis dieser kleinen Zinkmengen ist, geht aus den vielen Vorschlägen hervor. Hefelmann selbst gibt folgende Vorschrift:

„200 gr Ringäpfel werden in einem weithalsigen Kolben mit soviel 25% Salzsäure übergossen, dass die Salzsäure alle Scheiben bedeckt und unter öfteren Umschütteln 3 Stunden bei 40—60° hingestellt, darauf mit der 2—3fachen Menge Wasser verdünnt und unter öfteren Umschütteln an einem warmen Orte 24 Stunden stehen gelassen. Der Inhalt des Kolben wird auf einen grossen Saugtrichter gebracht, das Salzsäure-Extrakt abgesaugt und der Filterrückstand mit heisser 1% Salzsäure und zuletzt mit siedendem Wasser ausgewaschen; der Rückstand bildet eine mussartige Masse. Das Filtrat wird zunächst auf $^1/_3$ Volumen eingeengt, mit Kaliumchlorat oxydiert, oder behufs Verkohlung der organischen Massen dreimal mit Salzsäure auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft. Man zieht den kohligen Rückstand mit Wasser aus, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak und fügt zu der warmen Lösung Schwefelammon hinzu; es fallen Zink und Eisen als Sulfide. Man lässt 12 Stunden stehen, löst den Niederschlag in Königswasser auf, übersättigt zunächst mit Ammoniak und dann mit Essigsäure und fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff als Zinksulfid. Der Niederschlag wird mit Ammonnitrat im schrägliegenden Tiegel bei Luftzutritt in Zinkoxyd übergeführt".

Virchow[1]) und Filsinger[2]) zerstören 50 gr Aepfelscheiben nach der Methode von Fresenius-Babo und verflüchtigen das Chlor. Die Lösung wird mit Soda übersättigt, mit Essigsäure angesäuert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, mit dem Filter in Königswasser gelöst, filtriert und das Filtrat durch Soda gefällt.

1) Virchow, Nahrungsmitteluntersuchungen.

2) Chem. Zeitung 1894, 1239.

Niederstadt[1]), der die sogenannte nasse und die trockne Methode bespricht, empfiehlt das Verbrennen, da erstens das nasse Verfahren zu umständlich sei und zweitens beim Verbrennen keine Zinkverluste zu befürchten wären. Das von ihm ausgearbeitete Verfahren gestaltet sich folgendermassen:

„40 gr feingeschnittene Aepfel werden in einer Platinschale verkohlt und sodann die Kohle in einem Mörser verrieben. Diese wird mit Salzsäure ausgezogen, wenn nötig mit Kaliumchlorat oxydiert und Zink nebst Eisen durch Schwefelammon abgeschieden. Das Eisen wird bei Gegenwart von Natriumacetat in essigsaurer Lösung von Zink getrennt und im Filtrat das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Legler[2]) empfiehlt ebenfalls die Verbrennung, welche er sogar durch direktes Anzünden der getrockneten Probe mit einer Gasflamme bewirkt. Die zerriebene Kohle wird mit Salzsäure ausgekocht, die Lösung ammoniakalisch gemacht und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Aus einem abgemessenem Anteil des Filtrates wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure das Zink mit Schwefelwasserstoff als Zinksulfid gefällt. Die Weiterbehandlung erfolgt in bekannter Weise. Vergleichende Uebersichten zwischen Oxydations- und Verbrennungsmethode geben übereinstimmende Zahlen.

Nach Solsien[3]) werden die Aepfel in einer in der Mitte ausgebauchten Platinröhre verascht und die Verbrennungsprodukte einschliesslich des etwa verdampften Zinks in ein abgekühltes Kölbchen aus böhmischen Glas, das etwas verdünnte Salpetersäure enthält, eingeleitet. Nach Beendigung der Veraschung wird die Säure in einer Platinschale abgedampft, mit Ammoniak übersättigt, geglüht

1) Chem Zeitung 1895, XIX, 1757.
2) Chem. Zeitung 1895, XIX, 1763.
3) Zeitschrift f. öffentl. Chem. 1897, III, 103.

und mit Salzsäure aufgenommen. Der Rückstand in der Platinröhre wird ebenfalls in Salzsäure gelöst, beide Lösungen vereinigt und das Zink in bekannter Weise bestimmt.

Auf ähnlichen Prinzipien beruht die Methode von Janke:[1])

„50—100 gr Aepfelschnitten werden in kleine Schnitzel geschnitten, 3 Stunden bei 125° getrocknet, alsdann zerrieben, mit 25 ccm Salpetersäure von 1,31° und 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und höchstens bei beginnender Rotglut in einer Platinschale bei aufgelegtem Deckel verascht. Die Veraschung dauert meist 4 Stunden, die Asche wird mit Salpetersäure eingedampft, mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, mit Soda neutralisiert und mit Natriumacetat und Essigsäure die Phosphate des Eisens und der Erdalkalien ausgefällt. Das Zink wird aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Wie notwendig eine absolut einwandfreie und schnell auszuführende Methode für den Nachweis von Zink in obigen Konserven ist, geht aus der grossen Anzahl der auf dieses Metall untersuchten Proben hervor. H. Kämmerer[2]) fand von 9 Konserven 4 zinkhaltige, A. Bujard[3]) wies in 54 untersuchten Proben 37 mal Zink nach. Ebenso beobachteten zinkhaltige Aepfelschnitten Seyda und Woy[4]) Uhl[5]), Huggenberg[6]) und Heckmann[7]).

Um nun das Zink in den Aepfelschnitten electrolytisch zu bestimmen, wurden 50 gr Aepfel fein geschnitten und mit 175 ccm konz. Schwefelsäure unter Zusatz von 1 gr gelben Quecksilberoxyd in einem $^3/_4$ Liter fassenden Rundkolben zerstört, und zwar unter denselben Bedingungen, die bei der Zerstörung des Fleisches eingehalten wurden.

1) Chem. Zeitung 1896, XX, 800.
2) Chem. Zeitung 1897, XXI, 721.
3) Forschungsberichte 1897, IV, 218.
4|7) Chem. Zeitung 1895, XIX, 427, 263, 36, 261, 16.

Nach achtstündigem Erhitzen resultierte eine farblose Flüssigkeit; die noch vorhandene überschüssige Schwefelsäure wurde in einer Platinschale bis auf 10 ccm abgeraucht und in die auf 250 ccm aufgefüllte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Quecksilbersulfid wurde abfiltriert und in dem Filtrate, in dem sich Zink, Eisen als auch Phosphate befinden, das Zink nach dem von Janke angegebenen Acetatverfahren bestimmt. Diese Methode hat jedoch ihre Nachteile. Untersucht man nämlich den Ferriphosphatniederschlag, so sind diesem immer kleine Mengen Zink beigemengt. Der Eisengehalt der Aschen von amerikanischen Aepfelschnitten beträgt, wie Niederstadt angibt, 0,009—0,059% Fe_2O_3. Es ist darum anzunehmen, dass die von dem wenigen Eisen nicht gebundene Phosphorsäure einen Teil des Zinks niederreisst. Aehnliche Beobachtungen machte Mayrhofer[1]), der in dem Referate über die Niederstadt'sche Zinkbestimmung bemerkt, dass sich beim Erhitzen dem Eisenniederschlage nicht kleine Mengen Zink beimengen. Zu demselben Resultate gelangte auch Harry Braaley[2]), dass nämlich eine genaue Trennung von Zink und Eisen bei Gegenwart von Phosphorsäure vermittelst Natriumacetat nicht zu erreichen ist.

Es wurde deswegen zur Trennung von Zink und Eisen ein anderer Weg eingeschlagen, indem das Schwefelwasserstoff-Filtrat, nachdem der Schwefelwasserstoff verjagt war, mit Soda abgestumpft, die eingetretene Trübung mit einem Tropfen Salzsäure weggenommen und in die essigsauer gemachte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Es fallen Zinksulfid und auch etwas Eisensulfid aus; diese werden abfiltriert und der grösste Teil des mitgefällten Schwefeleisen auf dem Filter durch erwärmte verdünnte Essigsäure gelöst. Der weisslichgraue Rückstand wird in

1) Forschungsberichte 1897, IV, 140.

2) Chem. News 76, 210.

möglichst wenig verd. Schwefelsäure gelöst, der Schwefelwasserstoff weggekocht, das noch vorhandene Eisen mit 2—3 Tropfen konz. Salpetersäure oxydiert und die Lösung mit soviel reiner Kalilauge 1 : 10 versetzt, dass sich das ausgeschiedene Zinkhydroxyd wieder auflöst. Die Zinkatlösung wird von dem gefällten Ferrihydroxyd abfiltriert und die Flüssigkeit nach Zusatz von 10 ccm Natriumphosphatlösung 1 : 20 und 5 ccm obiger eisenfreier Kalilauge in einer versilberten Platinschale mit 0,3—0,8 Amp. bei 3—4 Volt electrolysiert. Der Nachweis nach dieser Methode ist für geringe Mengen Zink in grossen Quantitäten organischer Substanz vortrefflich geeignet. Bei zwei Untersuchungen von je 50 gr Aepfelschnitten wurden 0,0468% und 0,05% metall. Zink gefunden.

Die Methode wird, um dieselbe in ihren Einzelnheiten zu erwähnen, folgendermassen ausgeführt:

„50 gr feingeschnittene Aepfelschnitten werden mit 175 ccm konz. Schwefelsäure und 1 gr Quecksilberoxyd in einem $^3/_4$ Liter fassenden Rundkolben zerstört, die farblose klare Flüssigkeit auf 10 ccm abgedampft, auf 250 ccm aufgefüllt und in diese ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Das Schwefelquecksilber wird abfiltrirt, ausgewaschen, das Filtrat nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffes mit Soda abgestumpft und die entstandene Trübung mit einem Tropfen Salzsäure aufgehoben. Man säuert nun nach Zusatz von Natriumacetat mit Essigsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein; die ausgefällten Zinksulfid und Ferrosulfid werden auf dem Filter mit etwas erwärmter verd. Essigsäure ausgewaschen, der Rückstand in wenig verd. Schwefelsäure gelöst, Schwefelwasserstoff vertrieben, das Eisen mit 2—3 Tropfen konz. Salpetersäure oxydirt und die Lösung mit soviel eisenfreier Kalilauge 1 : 10 versetzt, dass sich das ausgeschiedene Zinkhydroxyd auflöst. Man filtriert von dem Ferrihydroxyd ab und electrolysiert nach Zusatz von

10 ccm Natriumphosphatlösung 1 : 20 und 5 ccm Kalilauge in einer versilberten Platinschale mit 0,3—0,8 Ampère bei 3—4 Volt.

Zinn.

Das Zinn kommt für die forense und Nahrungsmittelchemie insofern in Betracht, als das Metall in Form seiner Salze z. B. in der Färberei und Druckerei und in Verbindung mit anderen Metalle vielfache Anwendung zum Hausgebrauch und allgemeinen Bedarf findet, obwohl das Zinn gegen Lösungsmittel sich wenig resistent erweist, wie es folgende Arbeiten beweisen.

Fordas[1]), der die Einwirkung von 2% Essigsäure auf bleihaltiges Zinn studierte, fand, dass bei Gegenwart von Luft das Metall von kalter Säure leicht, von siedender wenig gelöst wurde.

Van der Burg[2]), der sich mit einer ähnlichen Aufgabe befasste und Theeaufguss, 10% Chlorkalilösung in Zinngefässen stehen liess, kam zu dem Resultate, dass starke Essigsäure eine Stunde lang erhitzt, nichts löste, wenn das Zinn vollkommen bedeckt war; dass jedoch das Metall, wenn nur ein Teil in der Säure eintauchte, angegriffen wurde.

Bei dieser Gelegenheit prüfte er auch die Empfindlichkeit der Reaktionen zum Nachweis von Zinn, welches durch Goldtrichlorid und Quecksilberchlorid noch in einer Verdünnung 1 : 30000 nachgewiesen werden konnte.

Auch F. Knapp[3]) bestätigt diese Resultate, indem sich bei seinen Versuchen das Zinn gegen Essig, Kochsalz

---

1) Bullet. de la societ. chim. de Paris. T. 23, p. 535.

2) Nieuw Tijdsch. voor de Pharm. in Nederl. 1878, No. 3, 4, 5.

3) Dinglers polyt. Journ. Bd. 22, 446.

und bei längerer Einwirkung selbst gegen reines Wasser wenig resistent erwies.

Was die Wirkung des Zinns auf den menschlichen Organismus anlangt, so wiesen E. Unger und G. Bodländer[1]) nach, dass der fortgesetzte Gebrauch von Zinnverbindungen schliesslich eine Allgemeinintoxikation herbeiführe; sie vermochten auch gelegentlich einer Zinnvergiftung in dem Harne eines Mannes Zinn nachzuweisen.

Für die Abscheidung dieses Metalles ist der Gang der qualitativen und quantitativen Analyse massgebend.

Zum raschen Nachweis verwendet M. G. Deniges salpetersäurehaltige Brucinlösungen, die auf Zusatz von Stannosalz rotviolett gefärbt werden. Es soll auf diese Art und Weise noch $^1/_{20}$ mgr Zinn nachweisbar sein.

August Vogel[2]) stellte in käuflichem Essig Zinn mit verdünnter Silbernitratlösung fest, welches durch Zinnoxydulsalze hellbraun gefärbt wird

A. Jolles[3]) titriert Zinn mit einer auf Brechweinstein eingestellten alkalischen Kaliummanganatlösung, bis die grüne in die gelbbraune Farbe übergegangen ist.

Dragendorff[4]) gibt folgende Vorschrift: „Das Metall wird, nachdem man durch Verpuffen mit Salpeter alle organischen Stoffe fortgeschafft und die Salpetersäure entfernt hat, als Zinndisulfid gefällt und dieses durch ganz vorsichtiges Erhitzen im Porzellantiegel bei Luftzutritt in Zinndioxyd verwandelt".

Für die im amtlichen Auftrage auszuführende Zinnbestimmung ist eine Reichsvorschrift ausgearbeitet. Das Zinn wird als Stannisulfid gefällt, dieses in Schwefelammon gelöst, das Filtrat fast zur Trockne gebracht, mit 3 ccm rauchender Salpetersäure verdampft und der Rückstand

1) Zeitsch. f. Hygiene 1887, 2. Bd., 241.
2) Bayr. Ind. u. Gewerbeblatt 1875, p. 22.
3) Chem. Zeit. 1888, No. 36, 597.
4) Ermittelung von Giften.

solange der Einwirkung von roter rauchender Salpetersäure ausgesetzt, bis er im feuchten Zustande gelb erscheint. Das noch feuchte Salzgemisch wird mit fein zerriebener Soda versetzt, bis die Masse stark alkalisch reagiert und das Zinn durch Schmelzen in Zinndioxyd übergeführt. Der Nachweis des Zinns besteht nun darin, dass man den Rückstand auf ein Porzellanschiffchen in eine schwer schmelzbare Röhre bringt, die vorn zu einer langen Spitze von feiner Oeffnung ausgezogen ist, schiebt und in einem Strome reinen trocknen Wasserstoffgases bei gesteigerter Temperatur erhitzt, bis alles Zinnoxyd reduziert ist. Das Metall wird in wenig Salzsäure gelöst und durch Quecksilberchlorid nachgewiesen.

Mayrhofer[1]) gibt eine einfachere und rascher auszuführende Methode an. Die Substanz wird mit Salpetersäure oxydiert, in die salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet und der Niederschlag abfiltriert. Das Filter wird in einer Platinspirale verbrannt und die Asche durch Glühen im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrome reduziert.

Für die Abscheidung des Zinns durch den elektrischen Strom sind für reine Lösungen Methoden bekannt, die jedoch noch nicht in der forensen und Nahrungsmittelchemie praktisch angewandt worden sind. Es sind die von Classen[2]) und von Engel[3]) ausgearbeiteten Methoden in Betracht zu ziehen. Ersterer fällt das Metall

1. aus dem Ammonoxalat-Doppelsalze
2. aus der Ammonsulfostannatlösung,

letzterer setzt dem Zinnsalze bei der Electrolyse Hydroxylaminsulfat, Weinsäure und Natriumacetat hinzu. In beiden Fällen resultieren gute, festhaftende stahlgraue

1) Bericht über die VII. Versammlung der freien Ver. bayr. Vertr. der angew. Chem. 1888.

2) Classen: Analyse durch die Electrolyse.

3) Neumann: Theorie u. Praxis der analyt. Electrol.

bezw. silberweise Niederschläge, doch wurde beim Nachweis des Zinns in zerstörten Flüssigkeiten durch die Electrolyse nach vorhergehenden Versuchen der Abscheidung aus der Ammonsulfostannatlösung der Vorzug gegeben, da diese sich am zweckentsprechendsten erwies. Dass der Nachweis des Zinns in forensen Fällen glatt gelingt und verhältnismässig einfach ist, mögen die folgenden Zahlen beweisen.

Es wurden 100 gr Fleisch, dem 0,306 Zinn zugesetzt wurde, nach dem von Halenke angegebenen Verfahren zerstört. Nach 14 stündigem Erhitzen war die Flüssigkeit vollkommen klar hellgelb; diese wurde auf 10 ccm eingedampft. In die auf ca. 250 ccm aufgefüllte und auf 70° erwärmte Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und die abgeschiedenen Sulfide durch Ammonpolysulfid getrennt. Das gelöste Ammoniumsulfostannat wurde von dem ungelöst gebliebenen Schwefelquecksilber in eine Platinschale abfiltriert, mit Wasser auf 180 ccm aufgefüllt und mit 1 Ampère bei 4 Volt electrolysiert. Nach 3 Stunden war sämtliches Zinn abgeschieden; es wurde von dem zugesetzten 0,306 Zinn 0,304 wiedergefunden.

Zu den folgenden Untersuchungen wurde Corned Beef, das in einer Weissblechbüchse verpackt war, zerstört; da jedoch in diesem selbst Zinn nicht nachzuweisen war, so wurden zu jedem Versuche wechselnde Mengen Sn zugesetzt.

Zuges. Sn	Gefunden Sn	Differenz
0,0568	0,0554	— 0,0014
0,0528	0,0530	+ 0,0002
0,1581	0,1590	+ 0,0009
0,1149	0,1143	— 0,0006

In einem Falle wurde einer missfarbigen Gemüsekonserve, die vom Fabrikanten als kupferfrei in Handel

gebracht wurde und in der That auch Kupfer nicht enthielt, 0,1752 Kupfer und 0,0506 Zinn zugesetzt. In die durch konz. Schwefelsäure zerstörte Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, das Zinndisulfid von Kupfersulfid durch Schwefelnatrium getrennt und die Natriumsulfostannatlösung durch Kochen mit Ammonsulfat in das Ammonsalz verwandelt. Das Schwefelkupfer wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, der Schwefelwasserstoff weggekocht und in die auf 180 ccm aufgefüllte Lösung der Strom eingeleitet. Gefunden wurden:

0,1754 Kupfer und 0,0510 Zinn.

Die Electrolyse leistet also auch beim Nachweis des Zinns gute Dienste und ist entschieden zur einwandfreien Bestimmung dieses Metalles den meisten der vorher genannten Methoden wegen ihrer einfachen und raschen Ausführung vorzuziehen.

Die Methode wäre folgendermassen auszuführen:

„Die auf Zinn zu untersuchende Substanz wird mit 1 gr gelbem Quecksilberoxyd und konz. Schwefelsäure zerstört In die bis auf wenig Schwefelsäure verdampfte und auf 250 ccm aufgefüllte Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff eingeleitet; die gefällten Sulfide werden mit Ammonpolysulfid behandelt, wobei das Schwefelzinn, bezw. SnS_2 als Ammonsulfostannat in Lösung geht. Diese wird in eine gewogene Platinschale abfiltriert, auf 180 ccm aufgefüllt und mit 0,5—0,7 Ampère electrolysiert. Das Metall ist dann in 5—6 Stunden abgeschieden. Doch kann die Fällung in 1—2 Stunden beendigt sein, wenn man die Flüssigkeit auf 50—60° erwärmt. Ströme von 1 bis 2 Ampère bei 3—4 Volt einleitet. Der Niederschlag besitzt eine stahlgraue Farbe.“

Quecksilber.

Als Anschluss an die electrolytische Abscheidung der besprochenen Metalle sei es gestattet, zur Bestimmung des Quecksilbers als Amalgam einige Beobachtungen mitzuteilen. Ludwig[1]) war der erste, der nach Zerstörung der Substanz das Quecksilber durch das Amalgamationsverfahren bestimmte. Er verwandte zu diesem Zwecke Zinkstaub oder eine entsprechende Menge Kupfer, das aus Kupfersulfat durch Zinkstaub gefällt war. Durch öfteres Schütteln wurde das Quecksilber von dem Zink oder Kupfer amalgamiert und durch Erhitzen wieder in Freiheit gesetzt. Nachgewiesen wurde es mit Jod als Jodquecksilber. Dieses Verfahren ist im Laufe der Zeit dahin abgeändert worden, dass anstatt Zink andere Metalle als Amalgamationsmittel verwandt wurden. So wandte Fürbringer[2]) Messingpulver, resp. gut ausgefaserte Messingwolle, Paschkis[3]) unechtes Blattgold, Brasse[4]) einen Streifen von Messinggewebe an. Während nach Winternitz[5]) angesäuerter Harn, der über eine Kupferdrahtrolle mit einer Geschwindigkeit von fünf Tropfen per Minute von unten nach oben fliesst, sein Quecksilber an dieses abgibt, haben Wolff und Nega[6]) festgestellt, dass Quecksilber durch Kupfer nicht vollständig abgeschieden wird. In neuerer Zeit hat Jolles[7]) an Stelle der obengenannten Metalle gekörntes Gold gesetzt und damit sehr gute Resultate erzielt. Seine Methode besteht darin, dass die quecksilberhaltige Lösung mit Salzsäure angesäuert, mit gekörntem Gold versetzt und zunächst mit 5 ccm des

1) Zeitsch. f. analyt. Chem. 17, 395, 20, 475.
2) Berl. klin. Wochenschrift 16, 332.
3) Zeitsch. f. analyt. Chem. XXII, 295.
4) Compt. rendu de la soc. biol. 1882, p. 274.
5) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharm. XXV, 225.
6) Deutsche med Wochensch 86, 272.
7) Monatshefte f. Chem. 1895, 684.

Bettendorf'schen Reagenses behandelt wird. Diese Flüssigkeit, der dann noch 50 ccm Zinnchlorür unter Umrühren zugefügt werden, erwärmt man 4—5 Minuten, wobei das Gold das ausgeschiedene Quecksilber amalgamiert. Die überstehende Flüssigkeit wird decantiert, das Amalgam etliche Male ausgewaschen und zwar zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und zum Schluss mit Aether. Soll das Quecksilber quantitativ bestimmt werden, so wird das Goldamalgam, nachdem es bei einer Temperatur von nicht über 60° getrocknet wurde, gewogen und das Gewicht nach dem Glühen wieder bestimmt; die Differenz ergibt die Menge des Quecksilbers. Diese Methode hat gegen die oben angeführten den Vorteil, dass sie rascher und sozusagen ohne Apparate ausgeführt werden kann, doch besitzt sie noch einige Mängel, die leicht behoben werden können. Es lässt sich beim Decantieren nicht vermeiden, dass einzelne Partikelchen von dem zwar spezifisch schweren Amalgam mit weggegossen werden; ein weiterer Uebelstand ist das Erhitzen im Reagensglase. Ist nämlich beim Erhitzen des Goldamalgames das Quecksilber bis zur Mitte des Glases vorgetrieben, so verflüchtigen sich beim weiteren Erwärmen Spuren wieder nach dem rückwärts gelegenen Teile des Rohres. Auch muss die Reduktion des Quecksilbers durch Zinnchlorür in ziemlich stark sauren Lösungen vorgenommen werden, um zu vermeiden, dass z. B. beim Untersuchen von Harn ein Teil des Zinns sich als basisches Salz ausscheide. Alle diese Uebelstände lassen sich vermeiden, wenn man als Reduktionsmittel unterphosphorige Säure, als Ersatz für das Reagensglas den Gooch'schen Tiegel wählt. Es wurde in folgender Weise gearbeitet:

„Die auf Quecksilber zu prüfende Flüssigkeit wird mit 5 ccm Salzsäure angesäuert, mit gekörntem Gold versetzt und erwärmt; hierauf fügt man so viel unterphosphorige Säure hinzu, bis sich in der Flüssigkeit eine Trübung nicht mehr bemerkbar macht. Man erhält die Lösung 4—5 Minuten

unter Umrühren im Kochen, filtriert das Goldamalgam auf einen mit Asbest gefüllten Gooch'schen Tiegel und wäscht den Niederschlag zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und zum Schluss mit Aether aus. Der bei 50° getrocknete Tiegel wird gewogen, geglüht und wieder zur Wägung gebracht. Aus dem Verluste ergibt sich das Gewicht des Quecksilbers".

	Zugesetzt Hg	Gefunden	Differenz
100ccm H_2O	0,0184	0,0190	+ 0,0006
100 „ Harn	0,0184	0,0178	— 0,0006
100 „ „	0,0184	0,0174	— 0,001
100 „ „	0,0368	0,0360	— 0,0008
100 „ „	0,0184	0,0182	— 0,0002
250 „ „	0,0184	0,0180	— 0,0004

Werden die Resultate der vorstehenden Experimentalstudie zusammengefasst, so kommt man zu folgenden Erwägungen.

Der Wert der Electrolyse für die quantitative Bestimmung der Metalle in der forensen und Nahrungsmittelchemie ist nicht nur den sonstigen Methoden gleichwertig, sondern übertrifft sie in den meisten Fällen wegen ihrer raschen und exakten Ausführung, wie es die in den verschiedenen Kapiteln angegebenen Zahlen beweisen.

Das Zink, dessen sonstiger genauer Nachweis Schwierigkeiten bereitet, lässt sich durch die Electrolyse leicht und einwandfrei bestimmen. Die Abscheidung dieses Metalles nach der bisher noch nicht bekannten und an dieser Stelle zuerst beschriebenen alkalischen Zinkphosphatmethode gibt genügend gute Resultate, sobald sie richtig ausgeführt

wird. Da Chloride die Fällung beeinflussen würden, so wählt man statt des von Fresenius-Babo angegebenen Zerstörungsverfahren am besten die von Halenke ausgebaute Methode, der zum Vernichten der organischen Substanz auf 1 gr Substanz 3,5 ccm konz. Schwefelsäure verwendet und als Sauerstoffüberträger 1 gr gelbes Quecksilberoxyd zusetzt.

Auch die Bestimmung des Kupfers und des Zinns durch den galvanischen Strom machen keine besonderen Schwierigkeiten. Das letztere wird durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt und dieses in Ammonpolysulfid gelöst; aus dieser Lösung lässt sich das Metall durch den elektrischen Strom mit Leichtigkeit reduzieren.

Was das Kupfer anlangt, so gelingt dessen Abscheidung am besten aus der salpetersauren Lösung, die allerdings nicht mehr als 6—8 Volumen proz. Salpetersäure enthalten darf; sowohl mit schwachen als auch mit starken Strömen lassen sich schöne festhaftende Niederschläge erzielen. Bedingung ist auch hier die Abwesenheit der Chloride, da sonst das Kupfer schwammig ausfällt. Hier ist die Zerstörung mit Salpetersäure vollkommen am Platze. Es genügt z. B beim Untersuchen der Konserven auf Kupfer diese mit 25 % Salpetersäure auf dem Wasserbade einzutrocknen, den Rückstand mit einer 6 Volumen proz. Säure auszukochen, um eine für die Electrolyse geeignete Lösung zu besitzen. Die Farbe und die Güte des ausgeschiedenen Metalles sprechen dann dafür, dass der Niederschlag nichts anderes als Kupfer sein kann.

Diese zwei Beispiele beweisen uns zur Genüge, dass es bei der Bestimmung der Metalle durch die Electrolyse nicht gleichgiltig ist, welche Zerstörungsmethode man verwendet, sondern man genötigt ist, von Fall zu Fall zu prüfen, welche von diesen dem momentanen Zwecke am besten entspricht. Die von Fresenius-Babo angegebene Methode, ein sonst vorzügliches Verfahren organische Materie

beiseite zu schaffen, lässt sich, wie erwähnt, bei der Abscheidung des Zinks und des Kupfers durch den galvanischen Strom nicht gut verwenden. Man ersetzt diese durch das von Halenke ausgearbeitete Verfahren, das ein rascheres Arbeiten gestattet, als die meisten anderen. Ein Beispiel möge dies beweisen. Fettes Fleisch wurde in drei gleiche Portionen geteilt; No. I wurde mit Kaliumchlorat und Salzsäure, No. II mit konz. Salpetersäure und No. III mit konz. Schwefelsäure und Quecksilberoxyd zerstört. Während bei No. I und II das Fett noch nach drei Tagen auf der Flüssigkeit schwamm, waren bei No. III das Fleisch und das Fett nach 12—14 stündigem Erhitzen vollkommen zerstört. Dieser Versuch lässt die Vorteile der letzten Methode so recht zu Tage treten und es ist damit ein Zerstörungsverfahren geboten, das uns gestattet, kleine Mengen eines Metallgiftes in grossen Quantitäten organischer Substanz mit Leichtigkeit nachzuweisen.